

1/9/2

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011226706

WPI Acc No: 1997-204609/ 199719

XRAM Acc No: C97-065800

Quick-acting thickener minimising later thickening, useful in building material - contains cellulose ether, starch ether and foliated silicate, useful e.g. in tile adhesive, plaster, mortar and paint

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH ); CLARIANT GMBH (CLRN )

Inventor: MANN H

Number of Countries: 015 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19541945	C1	19970410	DE 1041945	A	19951110	199719 B
EP 773198	A1	19970514	EP 96117714	A	19961106	199724
JP 9165468	A	19970624	JP 96296752	A	19961108	199735
EP 773198	B1	20000614	EP 96117714	A	19961106	200033
DE 59605435	G	20000720	DE 505435	A	19961106	200038
			EP 96117714	A	19961106	
ES 2148658	T3	20001016	EP 96117714	A	19961106	200058
TW 408086	A	20001011	TW 96113436	A	19961104	200116

Priority Applications (No Type Date): DE 1041945 A 19951110

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 3105576; DE 3243573; DE 3920025; DE 4331141;

EP 227876; JP 1224041; JP 61072663; US 4654085; WO 9308230

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19541945	C1		7	C04B-024/38	
EP 773198	A1	G	8	C04B-028/02	
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT					
JP 9165468	A		6	C08L-001/26	
EP 773198	B1	G		C04B-028/02	
Designated States (Regional): AT BE DE ES FR GB IT					
DE 59605435	G			C04B-028/02	Based on patent EP 773198
ES 2148658	T3			C04B-028/02	Based on patent EP 773198
TW 408086	A			C04B-016/02	

Abstract (Basic): DE 19541945 C

Thickener system free from polyacrylamide contains cellulose ether(s), starch ether(s) and foliated silicate(s). Also claimed is the prodn. of the system by mixing the components and any additives used.

USE - The system is used in building material mixes, cement slab adhesives and plaster of Paris plaster compsns. (all claimed). It is also useful in other tile adhesives, plasters, mortars and paints.

ADVANTAGE - The system rapidly gives the required consistency and minimises later thickening.

Dwg.0/0

Title Terms: QUICK; ACT; THICKEN; MINIMISE; LATE; THICKEN; USEFUL; BUILD; MATERIAL; CONTAIN; CELLULOSE; ETHER; STARCH; ETHER; FOLIATE; SILICATE; USEFUL; TILE; ADHESIVE; PLASTER; MORTAR; PAINT

Derwent Class: All; A93; G02; G03; L02

International Patent Class (Main): C04B-016/02; C04B-024/38; C04B-028/02; C08L-001/26

International Patent Class (Additional): C04B-022/08; C04B-022/16; C04B-024/02; C08K-003/34; C08K-007/00; C08L-003/08; C09J-101/26; C09J-103/08; C04B-014-04; C04B-024-38; C04B-028/02

File Segment: CPI



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Pat ntschrift**  
⑩ **DE 195 41 945 C 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 41 945.6-45  
㉑ Anmeldetag: 10. 11. 95  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 10. 4. 97

㉔ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 04 B 24/38**  
C 04 B 24/02  
C 04 B 22/08  
C 04 B 22/16  
C 08 L 1/26  
C 08 L 3/08  
C 08 K 3/34  
// C 04 B 103:44,  
103:22

DE 195 41 945 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉖ Erfinder:  
Mann, Heinz-Josef, 55291 Saulheim, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	32 03 067 C2
DE	39 13 518 A1
DE	33 02 988 A1
EP	04 89 422 A1

㉘ Verdickersystem für Baustoffgemische, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

㉙ Ein Polyacrylamid-freies Verdickersystem, das mindestens einen Celluloseether, mindestens einen Stärkeether und mindestens ein Schichtsilikat enthält, eignet sich zum Einsatz in Baustoffgemischen, insbesondere für Zementfliesenkleber und Gipsputzmassen.

DE 195 41 945 C 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyacrylamid-freies Verdickersystem, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung in Baustoffgemischen.

5 Dünnbettklebemörtel und Spachtelmassen enthalten als Hauptkomponenten Bindemittel und Füllstoffe. Die gebräuchlichsten Bindemittel sind Zement und Gips, während die Füllstoffe überwiegend aus Quarz- und/oder Carbonat-haltigen Rohstoffen aufgebaut sind. Weitere wichtige Bestandteile sind Zusatzmittel, die in geringen Mengen zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften zugegeben werden und dabei wichtige Funktionen übernehmen. Die Zugabe von Celluloseethern verändert die Verarbeitungseigenschaften solcher Baustoffgemische. Die Verdickungswirkung (Konsistenz) und das Wasserrückhaltevermögen werden erhöht, die Haftung 10 zum Untergrund wird deutlich verbessert. Zur Verbesserung der Standfestigkeit werden die Celluloseether noch mit zusätzlichen Verdickern modifiziert.

Die wichtigsten Modifizierungsmittel sind Polyacrylamide, deren Einsatz beispielsweise in DE-AS 12 83 726 und US-A 4 021 257 beschrieben ist. Während Celluloseether die Haftung verbessern, wird durch die Zugabe 15 von Polyacrylamiden dieser Effekt jedoch teilweise kompensiert.

Celluloseether wirken verdickend, erhöhen also die Konsistenz wasserhaltiger Zubereitungen. Unter Scherbeanspruchung, wenn beispielsweise bei Fliesenklebern die Fliesen eingeschoben werden, baut die Konsistenz jedoch deutlich ab, so daß die Fliesen abrutschen. Durch die Zugabe von Polyacrylamiden wird die konsistenz- 20 erhöhende Wirkung des Celluloseethers deutlich erhöht und der Konsistenzabbau unter Scherbeanspruchung erheblich verringert, so daß die Fliesen nicht abrutschen. Ein weiterer wichtiger Vorteil der Polyacrylamide ist der sehr rasche Konsistenzaufbau, der je nach verwendetem Polyacrylamid in weniger als 30 Sekunden abgeschlossen ist. Ungünstige Nachverdickungseigenschaften werden bei Polyacrylamiden nicht beobachtet. Aufgrund der sehr komplexen Wirkungsweise von Polyacrylamiden gestaltet sich die Substitution dieser Produkte äußerst schwierig.

25 Aus der DE-A 39 13 518 ist ein Polyacrylamid-haltiges Verdickersystem bekannt, das mit relativ geringen Polyacrylamid-Gehalten auskommt. In der Patentanmeldung EP-A 0 458 328 wird ein Verdicker-System beschrieben, bei dem auf die Zugabe von Polyacrylamiden verzichtet worden ist. Im Gegensatz zu Polyacrylamid-haltigen Verdickersystemen ist der Konsistenzaufbau deutlich verlangsamt, so daß die damit angesetzten Baustoffgemische nach der Anrührphase noch nachverdicken.

30 Die DE-A 30 18 764 beschreibt eine Tapetenrückseitenbeschichtung, die neben wasserlöslichen Celluloseethern bzw. Stärkeethern Polyacrylamide oder andere Hydrokolloide enthält. Als Trennmittel werden zusätzlich Erdalkaliseifen, Kieselsäure oder Aluminiumsilikat zugesetzt. Die in allen Beispielen in DE-A 30 18 764 beschriebenen Formulierungen können nicht auf den Zusatz von Polyacrylamid verzichten.

Aus DE-A 33 02 988 und DE-C 32 03 067 sind Polyacrylamid-freie Verdickersysteme auf der Basis von Celluloseethern und Stärkeethern bekannt. Die Verwendung von Schichtsilikaten als rheologisches Additiv wird in 35 EP-A 0 489 422 dargelegt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verdickersystem zur Verfügung zu stellen, das ohne Polyacrylamid auskommt, einen schnellen Konsistenzaufbau und eine möglichst geringe Nachverdickung aufweist.

40 Überraschend wurde gefunden, daß mit einer Polyacrylamid-freien Kombination aus Celluloseethern, Stärkeethern und Schichtsilikaten ein Verdickersystem erhalten wird, das die gestellte Aufgabe erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Polyacrylamid-freies Verdickersystem, enthaltend mindestens einen Celluloseether, mindestens einen Stärkeether und mindestens ein Schichtsilikat.

Als Celluloseether geeignet sind beispielsweise handelsübliche, nichtionogene, wasserlösliche Celluloseether, vorzugsweise Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcel- 45 lulose sowie deren hydrophob substituierten Derivate und Ethylhydroxyethylcellulose, insbesondere Methylcellulose mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) von 1,4 bis 2,6, Methylhydroxyethylcellulose mit einem molaren Substitutionsgrad (MS) von 0,03 bis 0,7 und einem DS von 1,3 bis 2,6 und Methylhydroxypropylcellulose mit einem MS von 0,05 bis 1,3 und einem DS von 1,3 bis 2,6.

50 Der Anteil der Celluloseether beträgt vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das trockene Verdickersystem.

Als Stärkeether sind beispielsweise die handelsüblichen Stärkeether geeignet, vorzugsweise Hydroxypropylstärkeether, Hydroxyethylstärkeether, Carboxymethylstärkeether, insbesondere Hydroxypropylstärkeether.

Der Anteil der Stärkeether beträgt vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 7 bis 15 Gew.-%, bezogen 55 auf das trockene Verdickersystem.

Als Schichtsilikate kommen sowohl natürliche als auch synthetische Produkte sowie Abmischungen untereinander infrage, vorzugsweise Bentonit, Hectorit, Smektit, Sepialith, insbesondere natürliches wasserhaltiges Magnesiumsilikat der Formel  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_2\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Der Anteil der Schichtsilikate beträgt vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%, insbesondere 50 bis 70 Gew.-%, 60 bezogen auf das trockene Verdickersystem.

Das erfindungsgemäße Verdickersystem kann weitere Zusatzstoffe wie Abbindeverzögerer aus der Gruppe Zitronensäure und deren Salze, Polysaccharide, Phosphonsäuren und Phosphate, vorzugsweise Oligo- und Polyphosphate enthalten.

Der Anteil der Abbindeverzögerer beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 65 0,5 Gew.-%, bezogen auf das trockene Verdickersystem.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des Polyacrylamid-freien Verdickersystems durch Mischen von mindestens einem Celluloseether, mindestens einem Stärkeether und mindestens einem Schichtsilikat sowie gegebenenfalls von weiteren Zusatzstoffen.

Das erfindungsgemäße Verdickersystem zeigt ein sehr gutes Verdickungsverhalten, wie man es sonst nur von Polyacrylamid enthaltenden Verdickern kennt. Der starke Verdickungseffekt tritt bei dem erfindungsgemäßen System vorzugsweise bei einem pH-Wert  $> 7$ , insbesondere 9 bis 14, auf.

Das erfindungsgemäße System zeigt noch eine zweite Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik. Bei der Zugabe von Zementverzögerern, vorzugsweise Phosphat-Verzögerern kann bei Dünnbettklebern die klebeoffene Zeit verlängert werden. Die Zugabe von Verzögerern führt bei üblichen Verdickern im allgemeinen zu einer deutlichen Verringerung der Haftzugfestigkeiten. Bei der erfindungsgemäßen Verdickerkombination wird bei Hinzugabe von Zementverzögerern die klebeoffene Zeit erheblich verlängert, ohne daß ein Abfall bei den Haftzugfestigkeiten festgestellt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung des Polyacrylamid-freien Verdickersystems in Baustoffgemischen, vorzugsweise in Fliesenklebern, Spachtelmassen, Putzen und Anstrichmitteln, insbesondere in Zementfliesenklebern und Gipsputzmassen.

#### Beispiele

##### Prüfgemisch: Fliesenkleber

##### Zusammensetzung des Fliesenklebergrundgemisches

Komponenten	Gewichtsteile	
Zement CEM I 42,5 R	400	
Quarzsand $< 0,5$ mm	585	
®Mowilith LDM 1140 P	15	

Zum Vergleich wurde ein anionisches Polyacrylamid verwendet, dessen Molmasse  $> 10^6$  g/mol, dessen Kornfeinheit  $< 1$  mm und dessen Stickstoffgehalt ca. 9 Gew.-% betrug.

##### Bewertungskriterien

##### Verdickungsbeginn:

Wasser und Fliesenkleber wurden in einen 500 ml-Metallbecher vorgelegt (Wasserfaktor 0,29). Anschließend wurde die Masse mit einem Kunststoffstab angerührt, bis ein deutlicher Rührwiderstand feststellbar war. Der Zeitraum zwischen Anrührbeginn und deutlicher Verdickung wird als Verdickungsbeginn angegeben.

##### Fliesenstandfestigkeit:

Der von Hand bis zum Verdickungsbeginn angerührte Kleber wurde nach einer Reifezeit von 5 Minuten, 30 Sekunden mit einem Küchenrührer auf Rührstufe III durchgeschlagen. Anschließend wurde der Kleber mit einer 6 mm-Zahnkelle auf eine Betonplatte aufgekämmt. Man legte eine Fliese mit einem Flächengewicht von  $5 \text{ g/cm}^2$  auf das Kleberbett und belastet diese 30 Sekunden mit einem Gewicht von 5 kg. In dieser Zeit wurde an der Fliesenoberkante mit einem Spatel ein Strich durch das Kleberbett gezogen. Nach dem Entfernen des Gewichtes wurde die Betonplatte senkrecht gestellt. Zehn Minuten später wurde der Abstand zwischen Fliesenoberkante und der Markierung gemessen und als Abrutschwert in mm angegeben.

##### Haftzugfestigkeiten:

Die Bestimmung erfolgte nach DIN 18 156.

## Versuchsgemische

Tabelle 1

Zusammensetzung der Fliesenkleber (in Gewichtsteilen)

Beispielmischung	V A	V B	V C	D	E	F	G	H
Fliesenklebergrundgemisch	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
*Tylose MH 2000 (Methyl-hydroxyethyl-cellulose, Viskosität (nach Höppler, 1,9 %ige wäßrige Lösung): 2000 mPa·s, Hoechst AG)	6	4,74	3,6	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Hydroxypropylstärke	-	0,9	-	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Polyacrylamid	-	0,36	-	-	-	-	-	-
Polyvinylalkohol	-	-	1,2	-	-	-	-	-
Borsäure	-	-	1,2	-	-	-	-	-
Synthetischer Hektorit	-	-	-	10	-	-	-	-
Mischung aus Calcium- Metasilikat mit Magne- sium-Al-Schichtsilikat	-	-	-	-	10	-	-	-
Natürliches Magnesi- umsilikat ( $\text{Si}_{12}\text{Mg}_9\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )	10	-	-	-	-	10	-	-
Modifizierter Smektit	-	-	-	-	-	-	10	-
Alkalisch aktivierter Ben- tonit	-	-	-	-	-	-	-	10

Tabelle 2

## Eigenschaften der Fliesenkleber

Beispielmischung	V A	V B	V C	D	E	F	G	H
Wasserkfaktor	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Verdickungsbeginn [s]	15	8	47	22	18	6	31	33
Abrutschen [mm] 5 g/cm <sup>2</sup> -Fliese	total	2-3	14	23	20	0-1	25	25
Haftzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]								
Normal Steingut Steinzeug	1,0 0,95	1,1 0,7				1,1 1,1		
Naß Steingut Steinzeug	1,25 1,1	1,4 0,85				1,1 1,1		
Korrigierung Steingut	0,9	1,0	1,4	1,2	1,35	1,65	1,4	1,7
Warm Steingut	1,05	1,1				1,1		
Frost-Tau Steingut	1,15	0,8				1,05		

Aus dem Abrutschverhalten wird deutlich, daß mit einer Abmischung aus einem natürlichen Magnesiumsilikat und Cellulose- und Stärkeether (F) vergleichbar gute Fliesenstandfestigkeiten erreicht werden wie in Polyacrylamid-haltigen Abmischungen (VB). Der Synergismus zwischen dem Schichtsilikat und dem Stärkeether wird aus dem Vergleich von (VA) mit (F) ersichtlich.

Zur Bestimmung der klebeoffenen Zeit wurde zunächst der angemischte Kleber mit einer 6 mm-Zahnkelle im Winkel von 60° zum Untergrund auf eine Betonplatte aufgekämmt. Im Abstand von 5 Minuten wurde eine Steingutfliese von 50 × 50 mm auf den Kleber gegeben und 30 Sekunden mit einem Gewicht von 10 N belastet. Anschließend wird das Gewicht entfernt, die Fliese aus dem Kleberbett entnommen und die anhaftende Klebermenge auf der Rückseite visuell bewertet. Wenn weniger als 50% der Fliesenrückseite benetzt waren, war das Ende der klebeoffenen Zeit erreicht.

Tabelle 3

Einfluß des Verzögerers

Beispielmischung	V B	V B*	F	F*	
*Targon 43 (Phosphat-Abbindeverzögerer, BK Ladenburg) [Gew.-%]	-	0,1	-	0,1	
Klebeoffene Zeit [min]	10	20	10-15	20	
Haftzugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )					
Normal	Steingut Steinzeug	1,1 0,7	0,7 0,55	1,1 1,1	1,15 0,9
Naß	Steingut Steinzeug	1,4 0,85	0,95 0,7	1,1 1,65	0,9 1,3
Korrigierung	Steingut	1,0	0,35	1,15	1,1
Warm	Steingut	1,1	0,65	1,1	0,9
Frost-Tau	Steinzeug	0,8	0,55	1,05	0,95

\* Rezepturen mit zusätzlichem Abbindeverzögerer

Der Vergleich (F\*) mit (VB\*) zeigt, daß bei vergleichbar verlängerter klebeoffener Zeit die erhaltenen Haftzugfestigkeiten bei (F\*) deutlich höher sind als bei (VB\*).

Anhand einer Gipsspachtelmasse läßt sich der Einfluß des pH-Wertes darstellen. Hierzu wurden folgende Versuche durchgeführt:

Tabelle 4

Zusammensetzung der Gipsspachtelmasse (in Gewichtsteilen)

Beispiel- mischung	I	II	III	IV	V	VI
Modellgips (verzögert)	1000	1000	1000	1000	990	990
Kalkhydrat	-	-	-	-	10	10
Tylose P 10000 + Polyacrylamid	6	-	-	-	-	-
Tylose P 10000	-	6	5	5	5	6
Hydroxypropyl- stärke	-	-	1	1	1	-
Wasserhaltiges Magnesiumsilikat	-	-	-	10	10	10

Die Mischungen wurden mit Wasser von Hand mit einem Rührstab angerührt. Bestimmt wurde der Zeitpunkt bis zum Verdickungsbeginn und die Verdickungshöhe. Letztere wurde in stark, mittel und gering unterteilt.

## Ergebnisse

	I	II	III	IV	V	VI
Verdickungsbeginn [s]	23	> 45	> 45	> 45	15	35
Verdickungshöhe	stark	gering	gering	mittel	stark	mittel

Der Vergleich von IV mit V zeigt, daß durch die Zugabe von Alkali, in diesem Fall Kalkhydrat, die erfindungsgemäße Verdickerkombination besonders wirksam wird. Die Versuche I und V zeigen etwa vergleichbare Verdickerwirkung. Aus dem Vergleich von V mit VI geht ein synergistischer Effekt der erfindungsgemäßen Kombination aus Celluloseether, Stärkeether und Schichtsilikat hervor.

## Patentansprüche

1. Polyacrylamid-freies Verdickersystem, enthaltend mindestens einen Celluloseether, mindestens einen Stärkeether und mindestens ein Schichtsilikat.
2. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Celluloseether aus der Gruppe Methylcellulose (MC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) oder Methylhydroxypropylcellulose (MHPC) enthalten ist.
3. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Stärkeether Hydroxypropylstärke enthalten ist.
4. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtsilikat natürliches Magnesiumsilikat der Formel  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  enthalten ist.
5. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen Abbindeverzögerer aus der Gruppe Zitronensäure und deren Salze, Polysaccharide, Phosphonsäuren und Phosphate, vorzugsweise Oligo- und Polyphosphate enthält.
6. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 50 Gew.-% Celluloseether, 5 bis 20 Gew.-% Stärkeether und 40 bis 80 Gew.-% Schichtsilikat, jeweils bezogen auf das trockene Verdickersystem, enthält.
7. Verfahren zur Herstellung eines Acrylamid-freien Verdickersystems nach Anspruch 1 durch Mischen von mindestens einem Celluloseether, mindestens einem Stärkeether und mindestens einem Schichtsilikat sowie gegebenenfalls von weiteren Zusatzstoffen.
8. Verwendung eines Acrylamid-freien Verdickersystems nach Anspruch 1 in Baustoffgemischen.
9. Verwendung eines Acrylamid-freien Verdickersystems nach Anspruch 1 in Zementfliesenklebern.
10. Verwendung eines Acrylamid-freien Verdickersystems nach Anspruch 1 in Gips-pachtel-massen.



- Leerseite -